

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. März 2004 (18.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/022640 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08K 13/02 //
(C08K 13/02, 5:5313, 5:3492, 3:22)(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt am Main (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009434

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. August 2003 (26.08.2003)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOEROLD, Sebas-
tian [DE/DE]; Schmutterstr. 8c, 86420 Diedorf (DE).
WANZKE, Wolfgang [DE/DE]; Carron-du-Val-Str. 32c,
86161 Augsburg (DE). SCHACKER, Ottmar [DE/DE];
Dorfstr. 2a, 86356 Neusaess (DE). NASS, Bernd
[DE/DE]; Bei den Sieben Kindeln 1, 86152 Augsburg
(DE). SICKEN, Martin [DE/DE]; Mainstr. 40a, 51149
Koeln (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

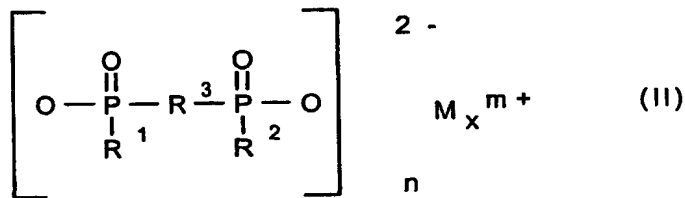
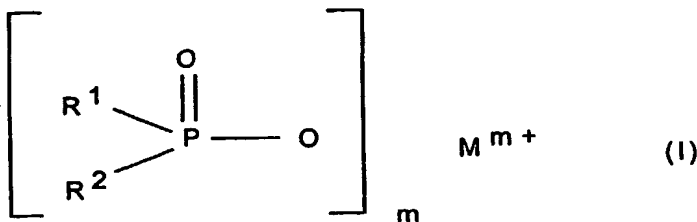
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 41 126.3 3. September 2002 (03.09.2002) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FLAMEPROOF AGENT-STABILISER-COMBINATION FOR THERMOPLASTIC POLYMERS

(54) Bezeichnung: FLAMMSCHUTZMITTEL-STABILISATOR-KOMBINATION FÜR THERMOPLASTISCHE POLYMERE



(57) Abstract: The invention relates to a novel flameproof agent-stabiliser-combination for thermoplastic polymers, containing, as component A 25 99.9 wt % of a phosphinic acid salt of formula (I) and/or a diphosphinic acid salt of formula (II) and/or polymers thereof, wherein R¹, R² are the same or different and represent C₁-C₆-alkyl, are linear or branched and/or represent aryl; R³ represents C₁-C₁₀-alkylene, are linear or branched, C₆-C₁₀-arylene, alkylarylene or arylalkylene; M represents Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K and/or a protoned nitrogenous base; m represents 1-4; n represents 1-4; x represents 1-4, as component B 0-75 wt % of a synergist containing nitrogen or a phosphorous/nitrogen flameproof agent and as component C 0.1-50 wt % of a basic or amphoteric oxide, hydroxide, carbonate, silicate, borate, stannate, mixed oxide-hydroxide, oxide-hydroxide carbonate, hydroxide-silicate or hydroxide-borate or

mixtures of said agents, whereby the total of the components always amounts to 100 %

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine neue Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination für thermoplastische Polymere, enthaltend als Komponente A 25 bis 99,9 Gew.-% eines Phosphinsäuresalzes der Formel (I) und/oder eines Diphosphinsäuresalzes der Formel (II) und/oder deren Polymere, worin R¹, R²: gleich oder verschieden sind und C₁-C₆-Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl; R³: C₁-C₁₀-Alkylen, linear oder verzweigt, C₆-C₁₀-Arylen, -Alkylarylen oder -Arylalkylen; M: Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder eine protonierte Stickstoffbase; m: 1 bis 4; n: 1 bis 4; x: 1 bis 4 bedeuten, als Komponente B 0 bis 75 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Synergisten oder eines Phosphor/Stickstoff Flammenschutzmittels und als Komponente C 0,1 bis 50 Gew.-% eines basischen oder amphoteren Oxides, Hydroxides, Carbonates, Silikates, Borates, Stannates, gemischten Oxid-Hydroxides, Oxid-Hydroxid-Carbonates, Hydroxid-Silikates oder Hydroxid-Borates oder Mischungen dieser Stoffe, wobei die Summe der Komponenten immer 100 Gew.-% beträgt.



(74) **Gemeinsamer Vertreter:** PACZKOWSKI, Marcus;
Clariant Service GmbH, Patente, Marken, Lizenzen, Am
Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** CA, CN, JP, KR, US.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- mit geänderten Ansprüchen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschreibung

Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination für thermoplastische Polymere

- 5 Die Erfindung betrifft eine Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination für thermoplastische Polymere, sowie polymere Formmassen, die solche Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombinationen enthalten.

- Die Verarbeitung von thermoplastischen Kunststoffen erfolgt bis auf wenige
10 Ausnahmen in der Schmelze. Die damit verbundenen Struktur- und Zustandsänderungen übersteht kaum ein Kunststoff, ohne sich in seiner chemischen Struktur zu verändern. Vernetzungen, Oxidation, Molekulargewichtsänderungen und damit auch Änderungen der physikalischen und technischen Eigenschaften können die Folge sein. Um die Belastung der
15 Polymere während der Verarbeitung zu reduzieren, setzt man je nach Kunststoff unterschiedliche Additive ein. Im Allgemeinen werden Stabilisatoren zugegeben, die die Veränderungsprozesse wie Vernetzungs- oder Abbaureaktionen unterbinden oder zumindest bremsen. Weiterhin werden den meisten Kunststoffen Gleitmittel beigemengt, die primär die Aufgabe haben, das Fließverhalten der
20 Schmelze zu verbessern.

- In der Regel wird eine Vielzahl unterschiedlicher Additive gleichzeitig verwendet, von denen jedes für sich eine Aufgabe übernimmt. So werden Antioxidantien und Stabilisatoren eingesetzt, damit der Kunststoff ohne chemische Schädigung die
25 Verarbeitung übersteht und anschließend lange Zeit gegen äußere Einflüsse wie Hitze, UV-Licht, Witterung und Sauerstoff (Luft) stabil ist. Neben der Verbesserung des Fließverhaltens verhindern Gleitmittel ein zu starkes Kleben der Kunststoffschmelze an heißen Maschinenteilen und wirken als Dispergiermittel für Pigmente, Füll- und Verstärkungsstoffe.

30

Durch die Verwendung von Flammschutzmitteln kann die Stabilität des Kunststoffs bei der Verarbeitung in der Schmelze beeinflusst werden. Flammschutzmittel müssen häufig in hohen Dosierungen zugesetzt werden, um eine ausreichende

Flammwidrigkeit des Kunststoffs nach internationalen Normen sicherzustellen.

Aufgrund Ihrer chemischen Reaktivität, die für die FlammSchutzwirkung bei hohen Temperaturen erforderlich ist, können FlammSchutzmittel die

Verarbeitungsstabilität von Kunststoffen beeinträchtigen. Es kann beispielsweise

- 5 zu verstärktem Polymerabbau, zu Vernetzungsreaktionen, zu Ausgasungen oder Verfärbungen kommen. Effekte, die bei der Kunststoffverarbeitung ohne FlammSchutzmittel eventuell gar nicht oder nur in abgeschwächter Form auftreten.

Ohne den Zusatz von FlammSchutzmitteln werden Polyamide im Allgemeinen

- 10 durch kleine Mengen von Kupferhalogeniden sowie aromatische Amine und sterisch gehinderten Phenole stabilisiert, wobei die Erzielung einer langfristigen Stabilität bei hohen Dauergebrauchstemperaturen im Vordergrund steht

(H. Zweifel (Ed.): "Plastics Additives Handbook", 5th Edition, Carl Hanser Verlag, München, 2000, Seiten 80 bis 84). Auch Polyester benötigen eine antioxidative

- 15 Stabilisierung im wesentlichen für den Dauergebrauch, nicht für den Verarbeitungsprozess.

Insbesondere für thermoplastische Polymere haben sich die Salze von

Phosphinsäuren (Phosphinate) als wirksame flammhemmende Zusätze erwiesen

- 20 (DE-A-2 252 258 und DE-A-2 447 727). Calcium- und Aluminiumphosphinate sind in Polyestern als besonders effektiv wirksam beschrieben worden und beeinträchtigen die Materialeigenschaften der Polymerformmassen weniger als z.B. die Alkalimetallsalze (EP-A-0 699 708).

- 25 Darüber hinaus wurden synergistische Kombinationen von Phosphinaten mit bestimmten stickstoffhaltigen Verbindungen gefunden, die in einer ganzen Reihe von Polymeren als FlammSchutzmittel effektiver wirken, als die Phosphinate allein (PCT/EP97/01664 sowie DE-A-197 34 437 und DE-A-197 37 727).

- 30 Zur Stabilisierung von Polymerformmassen mit phosphorhaltigen FlammSchutzmitteln haben sich Carbodiimide, Isocyanate und Isocyanurate als wirksam erwiesen (DE-A-199 20 276).

Insbesondere bei der Verwendung phosphorhaltiger Flammschutzmittel in Polyamiden und Polyestern erwies sich die Wirkung der bisher beschriebenen Stabilisatoren als unzureichend, speziell um die bei der Verarbeitung auftretenden Effekte wie Verfärbung und Molekulargewichtsabbau zu unterdrücken.

5

Die DE-A-196 14 424 beschreibt Phosphinate in Verbindung mit Stickstoffsynergisten in Polyestern und Polyamiden. Die DE-A-199 33 901 beschreibt Phosphinate in Kombination mit Melaminpolyphosphat als Flammschutzmittel für Polyester und Polyamide. Bei der Verwendung dieser neu entwickelten, sehr wirksamen Flammschutzmittel kann es aber zu partiellem Polymerabbau sowie zu Verfärbungen des Polymers, insbesondere bei Verarbeitungstemperaturen oberhalb von 300°C, kommen. Bei Extrusion und Spritzguss wird teilweise störende Qualmentwicklung beobachtet.

10

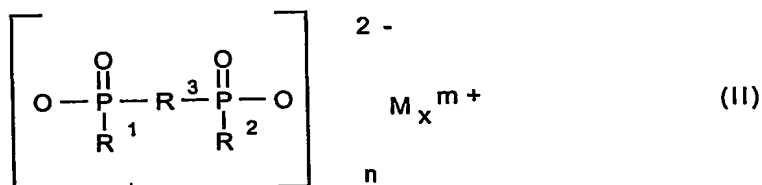
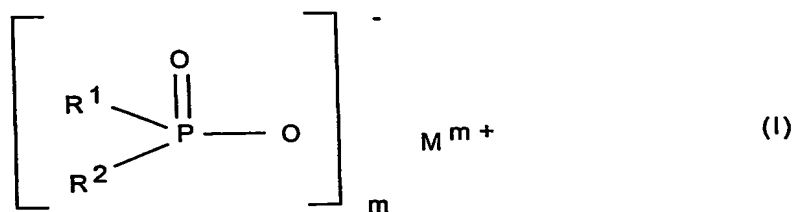
15

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Flammschutzmittelkombinationen für thermoplastische Kunststoffe zur Verfügung zu stellen, die neben der Flammwidrigkeit auch eine stabilisierende Wirkung auf den Kunststoff ausüben. Gelöst wird diese Aufgabe durch Zusatz von basischen oder amphoteren Oxiden, Hydroxiden, Carbonaten, Silikaten, Boraten, Stannaten, gemischten Oxid-Hydroxiden, Oxid-Hydroxid-Carbonaten, Hydroxid-Silikaten oder Hydroxid-Boraten oder Mischungen dieser Stoffe bei der Verwendung von Phosphinaten oder deren Mischungen mit stickstoffhaltigen Synergisten als Flammschutzmittel.

20

25

Gegenstand der Erfindung ist daher eine Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination für thermoplastische Polymere, enthaltend als Komponente A 25,0 bis 99,9 Gew.-% eines Phosphinsäuresalzes der Formel (I) und/oder eines Diphosphinsäuresalzes der Formel (II) und/oder deren Polymerer,



worin

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, linear oder verzweigt

5 und/oder Aryl;

R^3 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkylen, linear oder verzweigt, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Arylen, -Alkylarylen oder -Arylalkylen;

M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder eine protonierte Stickstoffbase;

10 m 1 bis 4;

n 1 bis 4;

x 1 bis 4

bedeuten,

als Komponente B

15 0 bis 75 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Synergisten oder eines Phosphor/Stickstoff Flammenschutzmittels und als Komponente C

0,1 bis 50 Gew.-% Magnesiumoxid, Zinkoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Dihydrotalcit, Hydrocalumit, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Zinkhydroxid,

Zinnoxidhydrat, Manganhydroxid, Zinkborat, basisches Zink-Silikat, Zinkstannat

20 oder Mischungen dieser Stoffe, wobei die Summe der Komponenten immer 100 Gew.-% beträgt.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass erfindungsgemäße Kombinationen von Phosphinaten und gegebenenfalls Stickstoffsynergisten, wie beispielsweise

Melaminpolyphosphat, eine deutlich verbesserte Stabilität bei der Einarbeitung in Polymere aufweisen, wenn bestimmte Oxide, Hydroxide, Carbonate, Silikate, Borate, Stannate, gemischte Oxid-Hydroxide, Oxid-Hydroxid-Carbonate, Hydroxid-Silikate oder Hydroxid-Borate oder Mischungen dieser Stoffe zugesetzt werden.

- 5 Es können beispielsweise Magnesiumoxid, Calciumoxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Aluminiumhydroxid, Böhmit, Dihydrotalcit, Hydrocalumit, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Zinkhydroxid, Zinnoxidhydrat, Manganhydroxid, Zinkborat, basisches Zinksilikat oder Zinkstannat verwendet werden.

10

Die erfindungsgemäßen Kombinationen reduzieren die Verfärbung der Kunststoffe bei der Verarbeitung in der Schmelze und unterdrücken den Abbau der Kunststoffe zu Einheiten mit geringerem Molekulargewicht. Gleichzeitig bleibt die Flammwidrigkeit in vollem Umfang erhalten.

15

Überraschenderweise wurde auch gefunden, dass durch die erfindungsgemäßen Zusätze die Qualmentwicklung bei Extrusion und Spritzguss vollständig verschwindet.

- 20 Bevorzugt bedeutet M Calcium, Aluminium oder Zink.

Unter protonierten Stickstoffbasen werden bevorzugt die protonierten Basen von Ammoniak, Melamin, Triethanolamin, insbesondere NH_4^+ , verstanden.

- 25 Bevorzugt sind R^1 , R^2 gleich oder verschieden und bedeuten C_1 - C_6 -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Phenyl.

Besonders bevorzugt sind R^1 , R^2 gleich oder verschieden und bedeuten Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl.

30

Bevorzugt bedeutet R^3 Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen oder n-Dodecylen.

Bevorzugt bedeutet R^3 auch Phenylen oder Naphthylen.

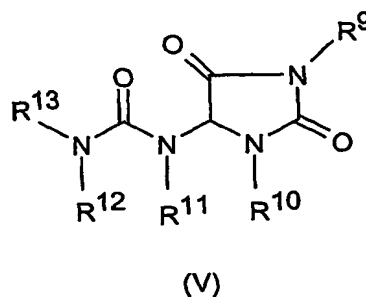
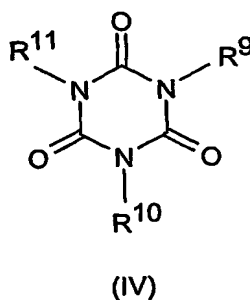
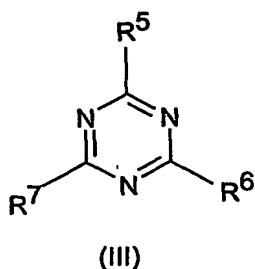
Geeignete Phosphinate sind in der PCT/WO 97/39053 beschrieben, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird.

5

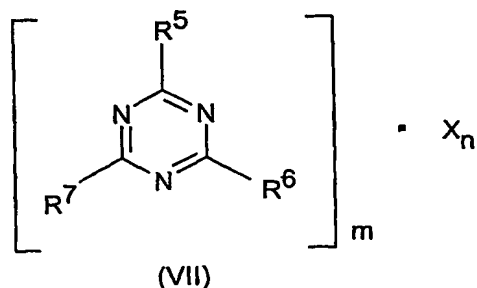
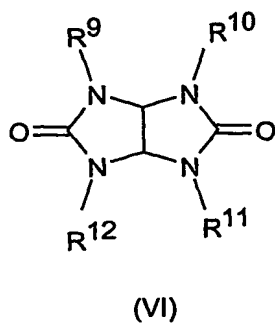
Besonders bevorzugte Phosphinate sind Aluminium-, Calcium- und Zinkphosphinate.

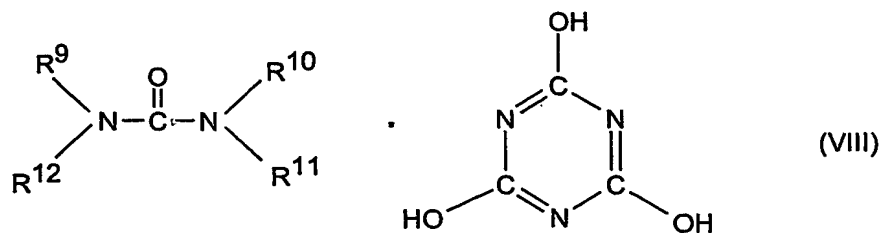
- 10 Erfindungsgemäß sind auch synergistische Kombinationen von den genannten Phosphinaten mit stickstoffhaltigen Verbindungen, die in einer ganzen Reihe von Polymeren als Flammenschutzmittel effektiver wirken, als die Phosphinate allein (DE-A-196 14 424, DE-A-197 34 437 und DE-A-197 37 727). Die Flammschutzwirkung der Phosphinate kann durch Kombination mit weiteren Flammenschutzmitteln, vorzugsweise stickstoffhaltigen Synergisten oder
- 15 Phosphor/Stickstoff Flammenschutzmitteln verbessert werden.

Bevorzugt handelt es sich bei den stickstoffhaltigen Synergisten um solche der Formeln (III) bis (VIII) oder Gemische davon



20





worin

- 5 R^5 bis R^7 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_{16} -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl-Funktion, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy, C_6 - C_{12} -Aryl oder -Arylalkyl, $-\text{OR}^8$ und $-\text{N}(\text{R}^8)\text{R}^9$, sowie N-alicyclisch oder N-aromatisch,
- 10 R^8 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_{16} -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl-Funktion, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy oder C_6 - C_{12} -Aryl oder -Arylalkyl,
- R^9 bis R^{13} die gleichen Gruppen wie R^8 sowie $-\text{O}-\text{R}^8$,
 m und n unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4,
- 15 X Säuren, die Addukte mit Triazinverbindungen (III) bilden können, bedeuten;
 oder um oligomere Ester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit aromatischen Polycarbonsäuren.
- 20 Bevorzugt handelt es sich bei den stickstoffhaltigen Synergisten um Benzoguanamin, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Allantoin, Glycouril, Melamin, Melamincyanurat, Dicyandiamid, Guanidin, Carbodiimide, Zinkborat.

Bevorzugt handelt es sich bei den Stickstoff-Synergisten um

- 25 Kondensationsprodukte des Melamins. Kondensationsprodukte des Melamins sind z. B. Melem, Melam oder Melon bzw. höher kondensierte Verbindungen dieses Typs sowie Gemische derselben und können z.B. durch ein Verfahren hergestellt werden, wie es in WO-A-96/16948 beschrieben ist.

Bevorzugt handelt es sich bei den Phosphor/Stickstoff Flammschutzmitteln um Umsetzungsprodukte des Melamins mit Phosphorsäure oder kondensierten Phosphorsäuren bzw. Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Phosphorsäure oder kondensierten Phosphorsäuren sowie

5 Gemische der genannten Produkte.

Unter den Umsetzungsprodukten mit Phosphorsäure oder kondensierten Phosphorsäuren versteht man Verbindungen, die durch Umsetzung von Melamin oder den kondensierten Melaminverbindungen, wie Melam, Melem oder Melon

10 etc., mit Phosphorsäure entstehen. Beispiele hierfür sind Dimelaminphosphat, Dimelaminpyrophosphat, Melaminphosphat, Melaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melampolyphosphat, Melonpolyphosphat und Melempolyphosphat bzw. gemischte Polysalze, wie sie z. B. in der WO 98/39306 beschrieben sind.

15 Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Phosphor/Stickstoff Flammschutzmittel um Melaminpolyphosphat.

Bevorzugt handelt es sich bei den Phosphor/Stickstoff Flammschutzmitteln um stickstoffhaltige Phosphate der Formeln $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{PO}_4$ bzw. $(\text{NH}_4 \text{PO}_3)_z$, mit y

20 gleich 1 bis 3 und z gleich 1 bis 10.000.

Bevorzugt handelt es sich bei den Phosphor/Stickstoff Flammschutzmitteln um Ammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumdihydrogenphosphat oder

25 Ammoniumpolyphosphat.

Bevorzugt handelt es sich bei den Metalloxiden um Magnesiumoxid, Zinkoxid, Manganoxid und/oder Zinnoxid.

30 Bevorzugt handelt es sich bei den Hydroxiden um Magnesiumhydroxid, Hydrotalcit, Hydrocalumit, Calciumhydroxid, Zinkhydroxid, Zinnoxidhydrat und/oder Manganhydroxid.

Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente C um Zinkborat, basisches Zinksilikat oder Zinkstannat.

5 Besonders bevorzugt handelt es sich bei Komponente C um Magnesiumhydroxid, Zinkoxid, Dihydrotalcit oder Böhmit.

Die Mengenverhältnisse der Komponenten A, B und C in der Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination hängen wesentlich vom vorgesehenen Anwendungsgebiet ab und können in weiten Grenzen variieren. Je nach Anwendungsgebiet enthält die Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination 25 bis 99,9 Gew.-% der Komponente A, 0 bis 75 Gew.-% der Komponente B und 0,1 bis 50 Gew.-% der Komponente C.

15 Bevorzugt enthält die Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination 50 bis 90 Gew.-% der Komponente A, 0 bis 50 Gew.-% der Komponente B und 1 bis 20 Gew.-% der Komponente C.

20 Besonders bevorzugt enthält die Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination 50 bis 80 Gew.-% der Komponente A, 20 bis 50 Gew.-% der Komponente B und 2 bis 20 Gew.-% der Komponente C.

25 In einer besonderen Ausführungsform enthält die Flammschutzmittelkombination aus 60 bis 98 Gew.-% der Komponente A und 2 bis 40 Gew.-% der Komponente C.

Die erfindungsgemäße Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination kann auch Carbodiimide enthalten.

30 Die Erfindung betrifft auch eine flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse, enthaltend die erfindungsgemäße Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Kunststoff um thermoplastischen Polymere der Art Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester,

Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PPE/HIPS (Polyphenylenether/Polystyrol-HI) Kunststoffe.

- 5 Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Kunststoff um Polyamide, Polyester und PPE/HIPS-Blends.

Bevorzugt wird die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination in der Kunststoff-Formmasse in einer Gesamtmenge von 2 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, eingesetzt.

10

Besonders bevorzugt wird die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination in der Kunststoff-Formmasse in einer Gesamtmenge von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, eingesetzt.

- 15 Die Erfindung betrifft schließlich auch Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern enthaltend die erfindungsgemäße Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination.

- 20 Die Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern sind dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol), Polyamid, Polyester und/oder ABS handelt.

- 25 Bevorzugt enthalten die Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination in einer Gesamt-Menge von 2 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Polymergehalt.

- 30 Besonders bevorzugt enthalten die Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination in einer Gesamt-Menge von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Polymergehalt.

In einer besonderen Ausführungsform enthalten die Polymer-Formkörper, -Filme,

-Fäden und -Fasern 2 bis 30 Gew.-% der Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination, bestehend aus 50 bis 80 Gew.-% der Komponente A, aus 20 bis 50 Gew.-% der Komponente B und aus 2 bis 20 Gew.-% der Komponente C, bezogen auf den Polymergehalt.

5

In einer besonderen Ausführungsform enthalten die Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern 2 bis 30 Gew.-% der Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination, bestehend aus 60 bis 98 Gew.-% der Komponente A und 2 bis 40 Gew.-% der Komponente C, bezogen auf den Polymergehalt.

10

Die vorgenannten Additive können in den verschiedensten Verfahrensschritten in den Kunststoff eingebracht werden. So ist es bei Polyamiden oder Polyestern möglich, bereits zu Beginn oder am Ende der Polymerisation/Polykondensation oder in einem folgenden Compoundierprozess die Additive in die

15 Polymerschmelze einzumischen. Weiterhin gibt es Verarbeitungsprozesse bei denen die Additive erst später zugefügt werden. Dies wird insbesondere beim Einsatz von Pigment- oder Additivmasterbatches praktiziert. Außerdem besteht die Möglichkeit, insbesondere pulverförmige Additive auf das durch den Trocknungsprozess eventuell warme Polymergranulat aufzutrommeln.

20

Bevorzugt liegt die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination als Granulat, Schuppen, Feinkorn, Pulver und/oder Micronisat vor.

25

Bevorzugt liegt die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination als physikalische Mischung der Feststoffe, als Schmelzmischung, als Kompaktat, als Extrudat oder in Form eines Masterbatches vor.

30

Bevorzugt wird die Mischung in einer Formmasse eines Polyamides oder eines Polyesters verwendet. Geeignete Polyamide sind z.B. in der DE-A-199 20 276 beschrieben.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polyamiden um solche vom Aminosäure-Typ und/oder vom Diamin-Dicarbonsäure-Typ.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polyamiden um Polyamid 6 und/oder Polyamid 66.

5 Bevorzugt sind die Polyamide unverändert, gefärbt, gefüllt, ungefüllt, verstärkt, unverstärkt oder auch anders modifiziert.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polyestern um Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat.

10 Bevorzugt sind die Polyester unverändert, gefärbt, gefüllt, ungefüllt, verstärkt, unverstärkt oder auch anders modifiziert.

Zusätzlich können Carbodiimide enthalten sein.

15 Gegebenenfalls können dem Polymeren weitere Additive zugesetzt werden. Als Additive können Wachse, Lichtschutzmittel, Stabilisatoren, Antioxidantien, Antistatika oder Mischungen derartiger Additive zugesetzt werden.

20 Als bevorzugte Stabilisatoren können Phosphonite und Phosphite oder Carbodiimide verwendet werden.

Vorgenannte Zusatzstoffe können auch der Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination zugesetzt werden.

25

Beispiele

1. Eingesetzte Komponenten

30 Handelsübliche Polymere (Granulate):

Polyamid 6.6 (PA 6.6-GV):

®Durethan AKV 30 (Fa. Bayer AG, D)
enthält 30 % Glasfasern.

Polybutylenterephthalat (PBT-GV): ®Celanex 2300 GV1/30 (Fa. Ticona, D)
enthält 30 % Glasfasern.

Flammschutzmittelkomponenten (pulverförmig):

5

Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure, im folgenden als DEPAL bezeichnet.

Melapur 200 (Melaminpolyphosphat), im folgenden als MPP bezeichnet, Fa. DSM
Melapur, NL

10

Zinkoxid aktiv, Bayer AG, D

Magnesiumhydroxid Magnifin H 10, Martinswerk, D

Böhmit, Fa. Nabaltec, D

Dihydrotalcit DHT 4A, Kyowa Chemicals, Japan

15

2. Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von flammhemmenden Kunststoff-
Formmassen

Die Flammschutzmittelkomponenten wurden in dem in den Tabellen angegebenen
20 Verhältnis mit dem Polymergranulat, den Gleitmitteln und Stabilisatoren vermischt
und auf einem Doppelschnecken-Extruder (Typ Leistritz LSM 30/34) bei
Temperaturen von 260 bis 310°C (PA 6.6-GV) bzw. von 240 bis 280°C (PBT-GV)
eingearbeitet. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, im
Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert.

25

Nach ausreichender Trocknung wurden die Formmassen auf einer
Spritzgießmaschine (Typ Arburg 320 C Allrounder) bei Massetemperaturen von
270 bis 320°C (PA 6.6-GV) bzw. von 260 bis 280°C (PBT-GV) zu Prüfkörpern
verarbeitet und anhand des UL 94-Tests (Underwriter Laboratories) auf

30 Flammwidrigkeit geprüft und klassifiziert.

Die Fließfähigkeit der Formmassen wurde durch Ermittlung des Schmelzvolumenindex (MVR) bei 275°C/2,16 kg bestimmt. Ein starker Anstieg des MVR-Wertes deutet auf einen Polymerabbau hin.

- 5 Die Verarbeitungseigenschaften in Polyester wurden anhand der spezifischen Viskosität (SV) beurteilt. Aus dem Granulat der Kunststoff-Formmasse wurde nach ausreichender Trocknung eine 1,0 %ige Lösung in Dichloressigsäure hergestellt und der SV-Wert bestimmt. Je höher der SV-Wert ist, desto geringer war der Polymerabbau während der Einarbeitung des Flammschutzmittels.

10

Sämtliche Versuche der jeweiligen Serie wurden, falls keine anderen Angaben gemacht wurden, aufgrund der Vergleichbarkeit unter identischen Bedingungen (Temperaturprogramme, Schneckengeometrien, Spritzgießparameter, etc.), durchgeführt.

15

Die Tabellen 1 und 3 zeigen Vergleichsbeispiele, in denen eine Flammschutzmittel-Kombination, basierend auf dem Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure (DEPAL) und dem stickstoffhaltigen Synergisten Melaminpolyphosphat (MPP) und dem Metalloxid bzw. -hydroxid allein verwendet wurden.

20

Die Ergebnisse der Beispiele, in denen die Flammschutzmittel-Mischung gemäß der Erfindung eingesetzt wurden, sind in den Tabellen 2 und 4 aufgelistet. Alle Mengen sind als Gew.-% angegeben und beziehen sich auf die Kunststoff-

25

Formmasse einschließlich der Flammschutzmittel-Kombination und Zusatzstoffen.

Aus den Beispielen geht hervor, dass die erfindungsgemäßen Zusätze (Mischung aus den Komponenten Phosphinat, Stickstoffsynergist und Oxid bzw. Hydroxid bzw. gemischtes Oxid-Hydroxid oder Oxid-Hydroxid-Carbonat) die Verarbeitbarkeit der Polymere eindeutig verbessert, ohne die Flammschutzwirkung zu beeinträchtigen.

30

Die Einarbeitung der Flammschutzmittel in PA 6.6 führt zu einem Polymerabbau, erkennbar an hohen MVR-Werten, und zu einer Graubraun-Verfärbung der Formmassen (V2, V3, V4). Durch die alleinige Zugabe von Oxid oder Hydroxid oder gemischten Oxid-Hydroxid oder Oxid-Hydroxid-Carbonat kann keine
5 Flammwidrigkeit erreicht werden (V5, V6, V7, V8, V9).

Wird nun eine erfindungsgemäße Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination aus Phosphinat, Stickstoffsynergist und von Oxid oder Hydroxid oder gemischten Oxid-Hydroxid oder Oxid-Hydroxid-Carbonat eingesetzt (B1, B2, B3, B4, B5, B6), kann
10 eine deutliche Stabilisierung der flammgeschützten Polyamidschmelze und eine wesentlich verminderte Verfärbung der Prüfkörper festgestellt werden.

Die Einarbeitung der Flammschutzmittel in Polyester (PBT) führt sowohl durch Depal als auch durch Melaminpolyphosphat zu Polymerabbau, erkennbar an
15 Verringerung der SV Zahl und Gelbverfärbung beobachtet. Die Kombination von Depal und Melaminpolyphosphat führt zu einer V-0 Einstufung bei 15 Gew.-% Flammschutzmittel. Oxide oder Hydroxide oder gemischtes Oxid-Hydroxide oder Oxid-Hydroxid-Carbonate zeigen allein so gut wie keine Wirkung als Flammschutzmittel (Tabelle 3).

20 In flammgeschütztem Polyester (PBT) wurde bei Anwendung der erfindungsgemäßen Kombination von Phosphinat, Stickstoffsynergist und Metalloxid bzw. -hydroxid ein deutlich verminderter Polymerabbau, erkennbar an hohen SV-Zahlen, und eine deutlich geringere Verfärbung festgestellt (Tabelle 4).

25 Soweit nicht anders angegeben, handelt es sich bei Mengenangaben immer um Gew.-%.

Tabelle 1:

30 Vergleichsbeispiele (Versuchsreihe 1): Flammschutz-Formmassen mit den Komponenten als einzelne Additive in glasfaserverstärktem PA 6.6.

Ver- gleich	DEPAL [%]	MPP [%]	Metalloxid	Klasse nach UL 94 (0,8 mm)	MVR [cm³/10']	Farbe*
V1	0	0	0	n.k.**)	19	weiß
V2	10	5	0	V-0	44	grau-braun
V3	0	10	0	n.k.	55	grau
V4	10	0	0	V-2	20	braun
V5	0	0	5% Dihydrotalcit	n.k.	21	weiß
V6	0	0	5% Böhmit	n.k.	21	weiß
V7	0	0	5% Manganoxid	n.k.	21	weiß
V8	0	0	5% Zinkoxid	n.k.	21	weiß
V9	0	0	5% Magnesiumhydroxid	n.k.	25	weiß

*) von Prüfkörper, Massetemperatur beim Spritzgießen: 300°C

**) n.k. = nicht klassifizierbar

5

Tabelle 2:

Erfindungsgemäße Beispiele: Flammschutz-Formmassen mit der Kombination von DEPAL mit Stickstoffsynergist und Metalloxid bzw. Hydroxid in glasfaserverstärktem PA 6.6.

10

Bei- spiel	DEPAL [%]	MPP [%]	Metalloxid	Klasse nach UL 94 (0,8 mm)	MVR [cm³/10']	Farbe*
B1	10	5	2% Zinkoxid	V-0	19	weiß
B2	10	5	5% Magnesiumhydroxid	V-0	17	weiß
B3	10	5	2% Magnesiumhydroxid	V-0	21	weiß
B4	10	5	2% Böhmit	V-0	20	weiß
B5	10	5	2% Dihydrotalcit	V-0	21	weiß
B6	10	5	2% Manganoxid	V-0	24	weiß

*) von Prüfkörper, Massetemperatur beim Spritzgießen: 300°C

Tabelle 3:

Vergleichsbeispiele: Flammenschutz-Formmassen mit den Komponenten als einzelne Additive in glasfaserverstärktem PBT

Ver- gleich	DEPAL [%]	MPP [%]	Metalloxid	Klasse nach UL 94 (0,8 mm)	SV- Zahl	Farbe*
V10	0	0	0	n.k. ^{*)}	1200	weiß
V11	10	5	0	V-0	721	gelb
V12	0	10	0	n.k.	1100	gelb
V13	20	0	0	V-0	661	gelb
V14	0	0	5% Zinkoxid	n.k.	1189	weiß
V15	0	0	5% Böhmit	n.k.	1176	weiß

5

^{*)} von Prüfkörper, Massetemperatur beim Spritzgießen: 275°C

Tabelle 4:

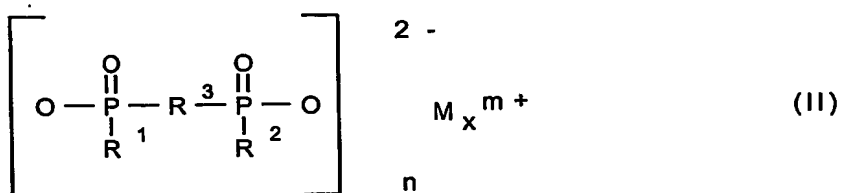
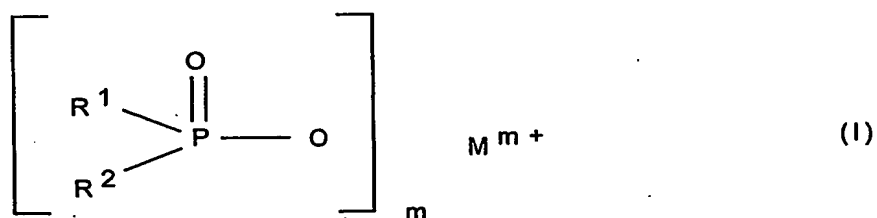
Erfindungsgemäße Beispiele: Flammenschutz-Formmassen mit der Kombination von
10 DEPAL mit Stickstoffsynergist und Metalloxid bzw. Hydroxid in
glasfaserverstärktem PBT

Bei- spiel	DEPAL [%]	MPP [%]	Metalloxid	Klasse nach UL 94 (0,8 mm)	SV Zahl	Farbe*
B7	10	5	2% Zinkoxid	V-0	1213	weiß
B8	10	5	5% Magnesiumhydroxid	V-0	1189	weiß
B9	10	5	2% Magnesiumhydroxid	V-0	1197	weiß
B10	10	5	2% Böhmit	V-0	1168	weiß
B11	10	5	2% Dihydrotalcit	V-0	1234	weiß
B12	10	5	2% Manganoxid	V-0	1145	weiß

^{*)} von Prüfkörper, Massetemperatur beim Spritzgießen: 275°C

Patentansprüche

1. Flamschutzmittel-Stabilisator-Kombination für thermoplastische Polymere, enthaltend als Komponente A 25 bis 99,9 Gew.-% eines Phosphinsäuresalzes der Formel (I) und/oder eines Diphosphinsäuresalzes der Formel (II) und/oder deren Polymere,



- 10 worin
 R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, linear oder verzweigt und/oder Aryl;
 R^3 $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$ en, linear oder verzweigt, $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Aryl}$ en, -Alkylarylen oder -Arylalkylen;
 15 M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder eine protonierte Stickstoffbase;
 m 1 bis 4;
 n 1 bis 4;
 x 1 bis 4
 20 bedeuten,
 als Komponente B 0 bis 75 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Synergisten oder eines Phosphor/Stickstoff Flamschutzmittels und

- als Komponente C 0,1 bis 50 Gew.-% Magnesiumoxid, Zinkoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Dihydrotalcit, Hydrocalumit, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Zinkhydroxid, Zinnoxidhydrat, Manganhydroxid, Zinkborat, basisches Zink-Silikat, Zinkstannat oder Mischungen dieser Stoffe, wobei die Summe der Komponenten
- 5 immer 100 Gew.-% beträgt.
2. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 , R^2 gleich oder verschieden sind und C_1 - C_6 -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Phenyl bedeuten.
- 10 3. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 , R^2 gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl bedeuten.
- 15 4. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R^3 Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen oder n-Dodecylen; Phenylen oder Naphthylen; Methyl-phenylen, Ethyl-phenylen, tert.-Butylphenylen, Methyl-naphthylen, Ethyl-naphthylen oder tert.-Butylnaphthylen;
- 20 Phenyl-methylen, Phenyl-ethylen, Phenyl-propylen oder Phenyl-butylen bedeutet.
5. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass M Calcium-, Aluminium- oder Zink-Ionen bedeutet.
- 25 6. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente B um Kondensationsprodukte des Melamins handelt.
- 30 7. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Kondensationsprodukten des Melamins um Melem, Melam, Melon und/oder höherkondensierte Verbindungen davon handelt.

8. Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente B um Umsetzungsprodukte von Melamin mit Polyphosphorsäure und/oder um Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Polyphosphorsäure oder Gemische davon handelt.

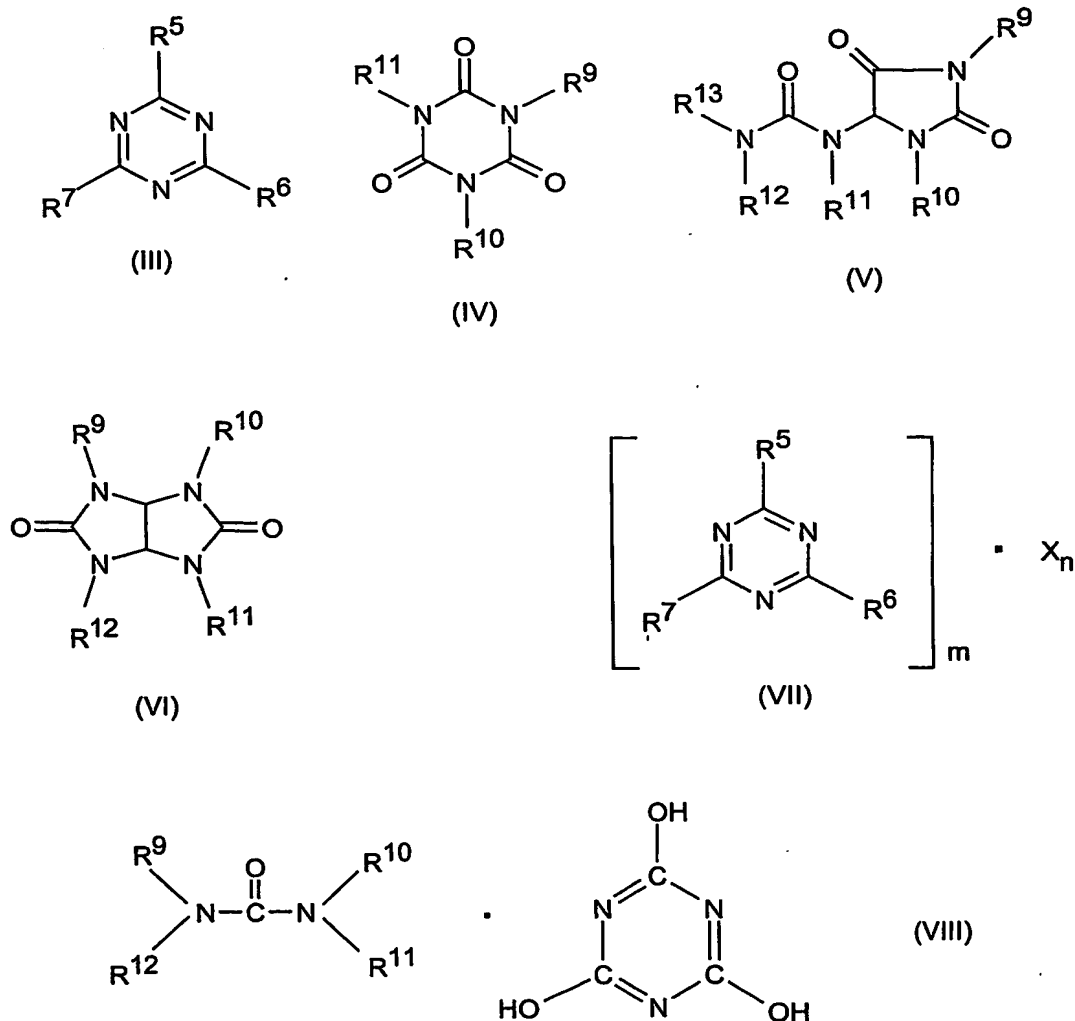
9. Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Umsetzungsprodukten um Dimelaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melempolyphosphat, Melampolyphosphat, Melonpolyphosphat und/oder gemischte Polysalze dieses Typs handelt.

10. Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente B um Melaminpolyphosphat handelt.

11. Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es bei den Phosphor/Stickstoff Flammschutzmitteln um stickstoffhaltige Phosphate der Formeln $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{PO}_4$ bzw. $(\text{NH}_4 \text{PO}_3)_z$, mit y gleich 1 bis 3 und z gleich 1 bis 10.000, handelt.

12. Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Phosphor/Stickstoff Flammschutzmitteln um Ammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumdihydrogenphosphat und/oder Ammoniumpolyphosphat handelt.

13. Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den stickstoffhaltigen Synergisten um solche der Formeln (III) bis (VIII) oder Gemische davon handelt.



5

worin

- R^5 bis R^7 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_{16} -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl-Funktion, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy, C_6 - C_{12} -Aryl oder -Arylalkyl, $-\text{OR}^8$ und $-\text{N}(\text{R}^8)\text{R}^9$, sowie N-alicyclisch oder N-aromatisch,
- R^8 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_{16} -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl-Funktion, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy oder C_6 - C_{12} -Aryl oder -Arylalkyl,
- R^9 bis R^{13} die gleichen Gruppen wie R^8 sowie $-\text{O}-\text{R}^8$,
- m und n unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4,

X Säuren, die Addukte mit Triazinverbindungen (III) bilden können, bedeuten;
oder um oligomere Ester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit aromatischen Polycarbonsäuren, handelt.

5

14. Flamschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den stickstoffhaltigen Synergisten um Benzoguanamin, Tris(hydroxyethyl)iso-cyanurat, Allantoin, Glycouril, Melamin, Melamincyanurat, Dicyandiamid und/oder Guanidin handelt.

10

15. Flamschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie Carbodiimide enthalten.

15

16. Flamschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente C um Magnesiumoxid, Zinkoxid, Manganoxid und/oder Zinnoxid handelt.

20

17. Flamschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente C um Dihydrotalcit, Hydrocalumit, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Zinkhydroxid, Zinnoxidhydrat, Manganhydroxid, Zinkborat, basisches Zink-Silikat oder Zinkstannat handelt.

25

18. Flamschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass 50 bis 90 Gew.-% der Komponente A, 0 bis 50 Gew.-% der Komponente B und 1 bis 20 Gew.-% der Komponente C enthalten sind.

30

19. Flamschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass 50 bis 80 Gew.-% der Komponente A, 20 bis 50 Gew.-% der Komponente B und 2 bis 20 Gew.-% der Komponente C enthalten sind.

20. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass 60 bis 98 Gew.-% der Komponente A und 2 bis 40 Gew.-% der Komponente C enthalten sind.
- 5 21. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse, enthaltend eine Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20.
- 10 22. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Kunststoff um thermoplastischen Polymere der Art Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PPE/HIPS (Polyphenylenether/Polystyrol-HI) Kunststoffe handelt.
- 15 23. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Kunststoff um Polyamide, Polyester und PPE/HIPS-Blends handelt.
- 20 24. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination in einer Menge von 2 bis 50 % Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, enthält.
- 25 25. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination in einer Menge von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, enthält.
- 30 26. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination mit der Zusammensetzung gemäß Anspruch 20 enthält.

27. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern enthaltend eine Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20.

5 28. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polymeren um Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol), Polyamid, Polyester und/oder ABS
10 handelt.

29. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern nach Anspruch 27 oder 28, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination in einer Menge von 2 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den
15 Polymergehalt, enthalten.

30. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern nach einem oder mehreren der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination in einer Menge von 10 bis
20 30 Gew.-%, bezogen auf den Polymergehalt, enthalten.

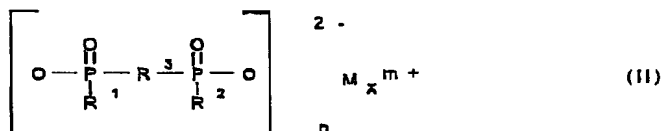
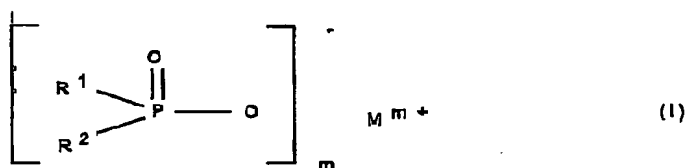
31. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern nach einem oder mehreren der Ansprüche 27 bis 29 dadurch gekennzeichnet, dass sie die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination mit der Zusammensetzung gemäß
25 Anspruch 15 enthalten.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 19. Januar 2004 (19.01.04) eingegangen;
neuer Anspruch 1 zusammengesetzt aus ursprünglichen Ansprüchen 1 und 10;
ursprüngliche Ansprüche 6-15 und 31 gestrichen]

Patentansprüche

1. Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination für thermoplastische Polymere,
enthaltend als Komponente A 25 bis 99,9 Gew.-% eines Phosphinsäuresalzes der
5 Formel (I) und/oder eines Diphosphinsäuresalzes der Formel (II) und/oder deren
Polymere,



worin

- 10 R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und C_1 - C_6 -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder
Aryl;
 R^3 C_1 - C_{10} -Alkyl, linear oder verzweigt, C_6 - C_{10} -Arylen, -Alkylarylen oder
-Arylalkylen;
M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder eine
protonierte Stickstoffbase;
15 m 1 bis 4;
n 1 bis 4;
x 1 bis 4

bedeuten,

- als Komponente B 0 bis 75 Gew.-% Melaminpolyphosphat und
20 als Komponente C 0,1 bis 50 Gew.-% eines basischen oder amphoteren Oxides,
Hydroxides, Carbonates, Silikates, Borates, Stannates, gemischten Oxid-
Hydroxides, Oxid-Hydroxid-Carbonates, Hydroxid-Silikates oder Hydroxid-Borates
oder Mischungen dieser Stoffe, wobei die Summe der Komponenten immer
100 Gew.-% beträgt.

25

BEST AVAILABLE COPY

GEÄNDERTES BLATT (ARTIKEL 19)

2. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 , R^2 gleich oder verschieden sind und C_1 - C_6 -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Phenyl bedeuten.

5 3. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 , R^2 gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl bedeuten.

10 4. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R^3 Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen oder n-Dodecylen; Phenylen oder Naphthylen; Methyl-phenylen, Ethyl-phenylen, tert.-Butylphenylen, Methyl-naphthylen, Ethyl-naphthylen oder tert.-Butylnaphthylen; Phenyl-methylen, Phenyl-ethylen, Phenyl-propylen oder Phenyl-butylen bedeutet.

15 5. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass M Calcium-, Aluminium- oder Zink-Ionen bedeutet.

20 6. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente C um Magnesiumoxid, Calciumoxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Manganoxid und/oder Zinnoxid handelt.

25 7. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente C um Aluminiumhydroxid, Böhmit, Dihydrotalcit, Hydrocalumit, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Zinkhydroxid, Zinnoxidhydrat, Manganhydroxid, Zinkborat, basisches Zink-Silikat oder Zinkstannat handelt.

30 8. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass 50 bis 90 Gew.-% der Komponente A, 0 bis 50 Gew.-% der Komponente B und 1 bis 20 Gew.-% der Komponente C enthalten sind.

9. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass 50 bis 80 Gew.-% der Komponente A, 20 bis 50 Gew.-% der Komponente B und 2 bis 20 Gew.-% der Komponente C enthalten sind.
10. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass 60 bis 98 Gew.-% der Komponente A und 2 bis 40 Gew.-% der Komponente C enthalten sind.
11. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse, enthaltend eine Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.
12. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Kunststoff um thermoplastischen Polymere der Art Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PPE/HIPS (Polyphenylenether/Polystyrol-HI) Kunststoffe handelt.
13. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Kunststoff um Polyamide, Polyester und PPE/HIPS-Blends handelt.
14. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination in einer Menge von 2 bis 50 % Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, enthält.
15. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination in einer Menge von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, enthält.

16. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination mit der Zusammensetzung gemäß Anspruch 20 enthält.

5

17. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern enthaltend eine Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.

10 18. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polymeren um Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol), Polyamid, Polyester und/oder ABS
15 handelt.

19. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination in einer Menge von 2 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Polymergehalt, enthalten.

20

20. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination in einer Menge von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Polymergehalt, enthalten.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08K13/02 //(C08K13/02, 5:5313, 5:3492, 3:22)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 024 168 A (CLARIANT GMBH) 2 August 2000 (2000-08-02) claims 1,8-12,14,15 page 4, line 25,29,36	1-5,8, 11-14, 17,21, 24,25, 27,29,30
X	EP 1 024 167 A (CLARIANT GMBH) 2 August 2000 (2000-08-02) claims 1-8,10-21 page 11, line 32; table 8	1-5,11, 13,14, 16,17, 21-25, 27-30
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 November 2003

Date of mailing of the International search report

26/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rose, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/09434

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 270 560 B1 (KLEINER HANS-JERG ET AL) 7 August 2001 (2001-08-07) claims 19,20 -----	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09434

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1024168	A	02-08-2000	DE 19903707 A1	24-08-2000
			AT 238385 T	15-05-2003
			DE 59905175 D1	28-05-2003
			EP 1024168 A1	02-08-2000
			JP 2000219775 A	08-08-2000
			US 6420459 B1	16-07-2002
EP 1024167	A	02-08-2000	DE 19960671 A1	07-09-2000
			EP 1024167 A1	02-08-2000
			JP 2000219772 A	08-08-2000
			US 6547992 B1	15-04-2003
US 6270560	B1	07-08-2001	DE 19708726 A1	10-09-1998
			WO 9839381 A1	11-09-1998
			EP 0964886 A1	22-12-1999
			JP 2001513839 T	04-09-2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/09434

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08K13/02 //(C08K13/02,5:5313,5:3492,3:22)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 024 168 A (CLARIANT GMBH) 2. August 2000 (2000-08-02) Ansprüche 1,8-12,14,15 Seite 4, Zeile 25,29,36 ---	1-5,8, 11-14, 17,21, 24,25, 27,29,30
X	EP 1 024 167 A (CLARIANT GMBH) 2. August 2000 (2000-08-02) Ansprüche 1-8,10-21 Seite 11, Zeile 32; Tabelle 8 --- -/-	1-5,11, 13,14, 16,17, 21-25, 27-30

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

13. November 2003

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

26/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rose, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09434

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 6 270 560 B1 (KLEINER HANS-JERG ET AL)</p> <p>7. August 2001 (2001-08-07)</p> <p>Ansprüche 19,20</p> <p>-----</p>	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Patentnummer
PCT/EP 03/09434

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1024168	A	02-08-2000	DE 19903707 A1 24-08-2000 AT 238385 T 15-05-2003 DE 59905175 D1 28-05-2003 EP 1024168 A1 02-08-2000 JP 2000219775 A 08-08-2000 US 6420459 B1 16-07-2002
EP 1024167	A	02-08-2000	DE 19960671 A1 07-09-2000 EP 1024167 A1 02-08-2000 JP 2000219772 A 08-08-2000 US 6547992 B1 15-04-2003
US 6270560	B1	07-08-2001	DE 19708726 A1 10-09-1998 WO 9839381 A1 11-09-1998 EP 0964886 A1 22-12-1999 JP 2001513839 T 04-09-2001